

## 液-固电迁移 Ni/Sn-9Zn/Ni 焊点反极性效应研究\*

黄明亮 张志杰 冯晓飞 赵宁

(大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024)

**摘要** 研究了 230 °C,  $5 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> 条件下液-固电迁移对 Ni/Sn-9Zn/Ni 线性焊点界面反应的影响. 在液-固电迁移过程中, Ni/Sn-9Zn/Ni 焊点表现出明显的反极性效应, 即阴极界面金属间化合物(IMC)持续生长变厚, 并且一直厚于阳极界面 IMC. 由于排除背应力的影响, Sn-9Zn 液态钎料中 Zn 原子的反常迁移行为归因于其有效电荷数在高温下为正值, 即在电子风力作用下 Zn 原子向阴极界面定向迁移, 从而导致焊点在液-固电迁移过程中发生反极性效应. 回流焊后, Ni/Sn-9Zn/Ni 焊点两侧界面上均生成了较薄的 Ni<sub>3</sub>Zn<sub>21</sub> 层. 液-固界面反应过程中(无电流)焊点两侧界面 IMC 均随时间延长而生长变厚, 从而消耗钎料中的 Zn 原子并使界面处的相平衡发生变化, 导致界面 IMC 由 Ni<sub>3</sub>Zn<sub>21</sub> 转变为 [Ni<sub>3</sub>Zn<sub>21</sub> + (Ni, Zn)<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>]. 与之相较, 液-固电迁移过程中阴阳两极界面 IMC 的类型一直为 Ni<sub>3</sub>Zn<sub>21</sub>, 并未发生 IMC 类型的转变. 这是由于, 在电子风力作用下, 阴极界面附近钎料中 Zn 原子的含量充足, Zn 与 Ni 反应生成 Ni<sub>3</sub>Zn<sub>21</sub> 型 IMC; 同时, 电子风力也阻碍了 Zn 原子向阳极界面的扩散, 从而抑制了阳极界面 IMC 的生长, 导致界面 IMC 较薄, 因此阳极界面也未发生 IMC 类型的转变. 此外, 运用反证法进一步验证了 Zn 的有效电荷数在高温下是正值.

**关键词** 反极性效应, Sn-9Zn 焊点, 电迁移, 界面反应, 金属间化合物

中图法分类号 TG115

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2015)01-0093-07

## REVERSE POLARITY EFFECT IN Ni/Sn-9Zn/Ni INTERCONNECT UNDERGOING LIQUID-SOLID ELECTROMIGRATION

HUANG Mingliang, ZHANG Zhijie, FENG Xiaofei, ZHAO Ning

School of Materials Science & Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

Correspondent: HUANG Mingliang, professor, Tel: (0411)84706595, E-mail: huang@dlut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51475072 and 51171036)

Manuscript received 2014-07-21, in revised form 2014-09-24

**ABSTRACT** The effect of liquid-solid electromigration (EM) on the interfacial reaction in Ni/Sn-9Zn/Ni interconnects was investigated under a current density of  $5 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> at 230 °C. A reverse polarity effect was revealed, i.e., the interfacial intermetallic compounds (IMC) at the cathode grew continuously and was remarkably thicker than those at the anode. This results from the directional migration of Zn atoms from the anode toward the cathode, which is induced by the positive effective charge number ( $Z^*$ ) of Zn atoms but not the back-stress. A thin Ni<sub>3</sub>Zn<sub>21</sub> layer formed at each interface after soldering. The initial Ni<sub>3</sub>Zn<sub>21</sub> interfacial IMC gradually transformed into [Ni<sub>3</sub>Zn<sub>21</sub> + (Ni, Zn)<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>] after liquid-solid interfacial reaction for 8 h, due to the local equilibrium at the interface changed with decreasing of Zn atoms content. The interfacial IMCs at both anode and cathode were identified as Ni<sub>3</sub>Zn<sub>21</sub>, and no IMC transformation occurred undergoing liquid-solid EM, because the Zn atoms content at the cathode was enough under electron current stressing, and the diffusion of Zn atoms toward anode was inhibited. The reverse proving was proposed to explain the positive value  $Z^*$  of Zn atoms. The abnormal directional migration of Zn atoms toward the cathode prevented the dissolution of cathode substrate, which is beneficial to improving the EM

\*国家自然科学基金项目 51475072 和 51171036 资助

收到初稿日期: 2014-07-21, 收到修改稿日期: 2014-09-24

作者简介: 黄明亮, 男, 1970 年生, 教授

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00402

reliability of micro-bump solder interconnects.

**KEY WORDS** reverse polarity effect, Sn-9Zn solder, electromigration, interfacial reaction, intermetallic compound

电子封装技术持续向微型化、高性能、高可靠性的趋势发展,高功率密度以及凸点尺寸持续减小使通过单个凸点的平均电流密度急剧上升( $10^4 \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ )<sup>[1]</sup>,导致电迁移成为电子封装技术中一个重要的可靠性问题<sup>[2-4]</sup>.电迁移的物理本质是,当互连导体有电流通过时,定向运动的电子与金属原子发生碰撞并将动量转移给金属原子,使金属原子向阳极迁移,从而产生物质的传输<sup>[3,5]</sup>.

电迁移的一个独特且重要的特征就是极性效应,即电迁移过程中阳极界面金属间化合物(IMC)的厚度持续增加,其厚度始终大于阴极界面IMC的厚度.Chen等<sup>[6,7]</sup>较早报道了电迁移过程中的极性效应.Gan和Tu<sup>[8]</sup>研究了V形沟槽焊点电迁移过程中的极性效应,发现阳极界面IMC的生长动力学符合抛物线规律,而阴极界面IMC的生长则比较复杂.然而,金属原子在电迁移过程中的极性效应并不是绝对的,有研究者<sup>[9-14]</sup>发现,Sn-Zn基钎料在电迁移过程中存在反极性效应.Zhang等<sup>[9,10]</sup>发现Cu/Sn-9Zn/Cu焊点在固-固电迁移过程中会出现反极性效应,认为Sn原子向阳极迁移、聚集并产生指向阴极的背应力是导致Zn原子不断地向阴极迁移的原因.本研究小组通过对Cu/Sn-9Zn/Cu和Cu/Sn-9Zn/Ni焊点液-固电迁移的研究,观察到Sn-Zn焊点在液-固电迁移过程中的反极性效应<sup>[11-14]</sup>.通过实验设计排除了背应力的影响,并利用同步辐射实时成像技术原位观测了整个反应过程,分析表明,反极性效应是由Zn原子从阳极向阴极定向迁移造成的(通常原子的迁移方向与之相反的,则表现为极性效应),Zn原子的有效电荷数在高温下为正值是产生反极性效应的唯一原因.但是,在Cu/Sn-9Zn/Ni焊点液-固电迁移研究中<sup>[11]</sup>,无论电流方向如何,由于化学势梯度和电子风力的耦合作用,Zn原子均向Cu侧定向迁移并在界面上生成 $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ 层,且其厚度不断增加,未发现明显的反极性效应.

为了排除Cu原子对Zn原子定向迁移的影响,本研究采用Ni/Sn-9Zn/Ni线性焊点,对其液-固电迁移下的反极性效应及其产生机理进行深入研究.由于线性焊点的对称结构可同时消除电流拥挤效应和Joule热效应的干扰,使得实验结果更为可靠.

## 1 实验方法

本研究利用回流焊的方法制备Ni/Sn-9Zn/Ni线性焊点.回流焊前首先将2个Ni块的待焊面进行预磨抛光处理,然后在2个Ni块之间放置Sn-9Zn钎料片,并利用2根直径为200  $\mu\text{m}$ 的不锈钢丝来控制焊点间距,再将固定好的试样放入回流炉中,在270  $^\circ\text{C}$ 下回流焊4 min.将钎焊后的试样线切割成线性焊点接头,并将其4个侧面预磨抛光制备成横截面尺寸为300  $\mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ 的条状试样,如图1所示.最后,将制备好的焊点用密封胶涂封.

Ni/Sn-9Zn/Ni焊点的电迁移实验在焊点温度为 $(230 \pm 4)^\circ\text{C}$ ,电流密度为 $5.0 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 的条件下进行,通电时间为1, 4和8 h.同时为了与电迁移的实验结果进行对比,还进行了相同温度下的液-固界面反应实验(无电流).电迁移实验在油浴中进行,设定硅油的温度为216  $^\circ\text{C}$ ,由于Joule热效应,线性焊点的温度在5 min内上升到230  $^\circ\text{C}$ .实验过程中定时将K型热电偶置于试样焊点表面进行温度测量.

将液-固界面反应和电迁移后的试样进行预磨、抛光和腐蚀.采用Zeiss Super 55型扫描电子显微镜(SEM)和其附带的能谱分析仪(EDX)分别对界面IMC的形貌及成分进行分析,利用Auto CAD软件对界面IMC层的厚度进行测量,每个界面取3个视场,每个视场测量3次然后取平均值.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 线性焊点初始微观组织

图2为Ni/Sn-9Zn/Ni焊点回流焊后的微观组织.如图2a所示,Sn-9Zn钎料与Ni基板连接良好,并没有产生孔洞等缺陷.如图2b和c所示,焊点两侧界面上均形成很薄的层状界面IMC.EDX分析表明界面IMC均为 $\text{Ni}_3\text{Zn}_{21}$ ,平均厚度为0.68  $\mu\text{m}$ .由于回流焊后初始生成的IMC厚度很薄,不会影响后续的液-固界面反应和电迁移实验.Liou等<sup>[15]</sup>研究了255  $^\circ\text{C}$ 条件下Sn-9Zn与基体Ni的界面反应,同样

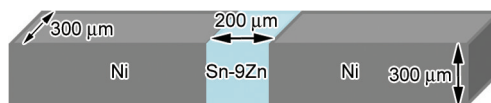


图1 Ni/Sn-9Zn/Ni线性焊点示意图

Fig.1 Schematic of the line-type Ni/Sn-9Zn/Ni solder interconnect

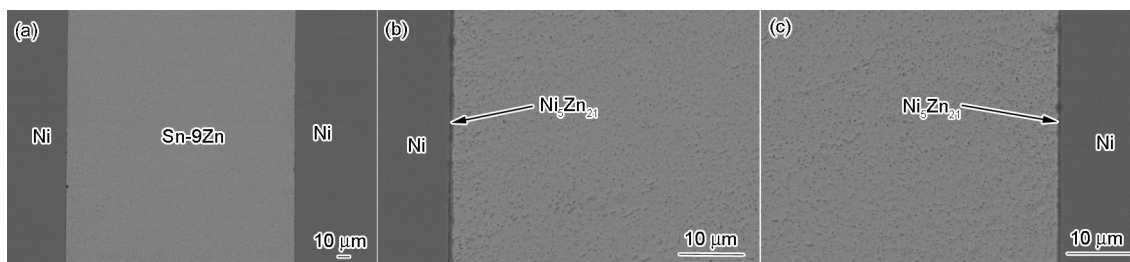


图2 Ni/Sn-9Zn/Ni焊点回流焊后的SEM像

Fig.2 SEM images of microstructures of the Ni/Sn-9Zn/Ni solder interconnect after immersion soldering

(a) entire micrograph (b) Ni/Sn-9Zn interface (c) Sn-9Zn/Ni interface

发现在短时间反应后界面IMC类型为 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ 。此外,从图2b和c中可以看出钎料呈细小的共晶组织,这是因为,Ni与钎料反应速度缓慢,仅生成较薄的界面IMC,因此消耗的Zn原子很少,钎料成分仍接近共晶。

## 2.2 液-固界面反应(无电流)过程中Ni/Sn-9Zn/Ni焊点的微观组织

图3为Ni/Sn-9Zn/Ni焊点在230℃下液-固界面反应1,4和8h后的微观组织。可以看出焊点两侧界面上IMC随时间延长而持续生长,且钎料中并没有大量IMC析出。如图3a和b所示,液-固界面反应1h后,在焊点两侧界面上均生成了连续的较厚层状IMC,EDX分析测定其成分为22.52%Ni-77.48%Zn(原子分数,下同),即 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ,并不含Sn原子;经测量其厚度由初始时的0.68μm生长至1.39μm。由于界面反应消耗了Zn原子,钎料已变为亚共晶组织。如图3c和d所示,液-固界面反应4h后,焊点两侧界面上IMC仍然为层状,EDX分析测定其成分为22.02%Ni-73.56%Zn-4.42%Sn,即 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (固溶了4.42%Sn),其厚度进一步增加到2.62μm。如图3e和f所示,液-固界面反应8h后,焊点两侧界面上均形成了明暗不同的两层IMC。其中靠近Ni基板的较薄、较亮的IMC层是液-固界面反应8h后新形成的相,而靠近钎料侧较厚、较暗的IMC层与液-固界面反应1和4h后的界面IMC衬度相近。EDX分析测定靠近Ni基板和靠近钎料侧的IMC成分分别为21.16%Ni-23.02%Zn-55.82%Sn和20.90%Ni-72.28%Zn-6.82%Sn,即 $(\text{Ni}_{0.48}, \text{Zn}_{0.52})_3\text{Sn}_4$ 和 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (固溶了6.81%Sn),其厚度分别为1.06和4.19μm,界面IMC的总厚度为5.25μm。综上所述,Ni/Sn-9Zn/Ni焊点在230℃条件下液-固界面反应过程中界面IMC类型随反应时间的延长逐渐由 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ 变成了 $[\text{Ni}_5\text{Zn}_{21} + (\text{Ni}, \text{Zn})_3\text{Sn}_4]$ 。

随着液-固界面反应时间的延长,层状IMC逐渐增厚,使得钎料中的Zn含量逐渐减少,界面处的

相平衡发生了变化。因此,液-固界面反应8h后,界面IMC由 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ 转变为 $[\text{Ni}_5\text{Zn}_{21} + (\text{Ni}, \text{Zn})_3\text{Sn}_4]$ 。Wang和Chen<sup>[16]</sup>研究了250℃下,Sn-xZn钎料与Ni的界面反应,结果表明:Sn-9Zn与Ni界面反应48h后,界面IMC类型仍然为 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ,其厚度为24μm,这是由于其实验采用体钎料,Zn原子供应充分,并不会因为反应消耗而使Zn含量有很大的下降;Sn-3Zn与Ni界面反应1h后,界面上生成两层IMC,即 $(\text{Ni}, \text{Zn})_3\text{Sn}_4$ 和 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ;Sn-1Zn与Ni界面反应5min后,界面IMC已变为 $(\text{Ni}, \text{Zn})_3\text{Sn}_4$ 。由此推测,在液-固界面反应8h后,钎料中的Zn含量在3%(质量分数)左右。EDX分析测定钎料中的平均Zn含量为2.3%(质量分数),因此实验结果与文献相符合。

## 2.3 液-固电迁移过程中Ni/Sn-9Zn/Ni焊点的微观组织

图4为Ni/Sn-9Zn/Ni焊点在230℃,  $5.0 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 条件下液-固电迁移不同时间后的微观组织,其中图4a, c和e为阴极界面IMC的形貌及类型演变图,图4b, d和f为阳极界面IMC的形貌及类型演变图。可明显观察到Ni/Sn-9Zn/Ni焊点中出现了反极性效应现象,即阴极界面IMC的厚度大于阳极界面IMC的厚度,并且随着液-固电迁移时间的延长,反极性效应越明显。

在阴极界面上,如图4a所示,液-固电迁移1h后,形成了致密的层状界面IMC,EDX分析测定其成分为20.50%Ni-73.34%Zn-6.16%Sn,即 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (固溶了6.16%Sn),其厚度为1.41μm;如图4c所示,液-固电迁移4h后,层状界面IMC的厚度增加至2.83μm,EDX分析测定其成分为23.80%Ni-70.82%Zn-5.38%Sn,即 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (固溶了5.38%Sn);如图4e所示,液-固电迁移8h后,层状界面IMC的厚度进一步增加至5.45μm,EDX分析测定其成分为20.43%Ni-74.03%Zn-5.54%Sn,即 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (固溶了5.54%Sn)。

在阳极界面上,如图4b所示,液-固电迁移1h



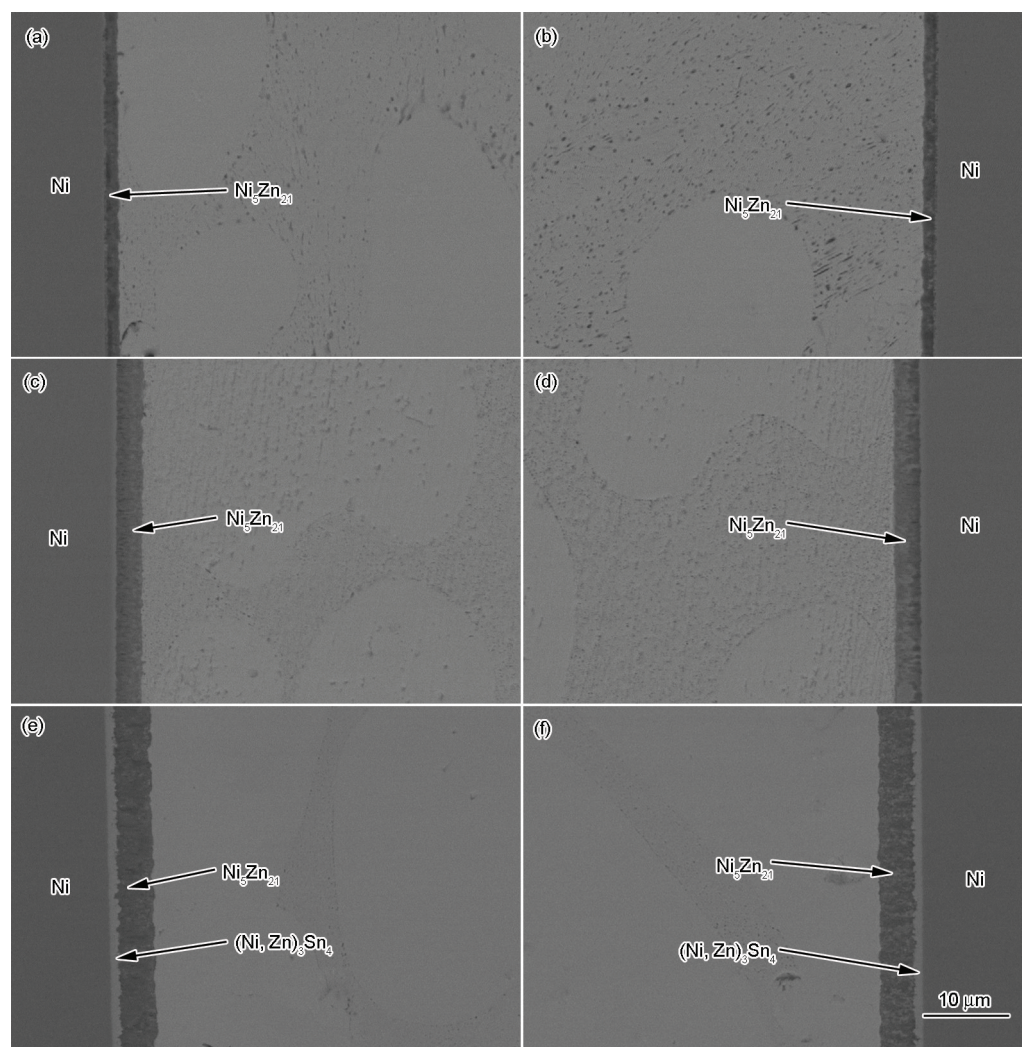


图3 230 °C下液-固界面反应(无电流)不同时间后Ni/Sn-9Zn/Ni焊点的SEM像

**Fig.3** SEM images of the Ni/Sn-9Zn (a, c, e) and Sn-9Zn/Ni (b, d, f) interconnects after reaction at 230 °C (without electromigration (EM)) for 1 h (a, b), 4 h (c, d) and 8 h (e, f)

后,形成了致密的层状IMC,EDX分析测定其成分为22.21%Ni-73.52%Zn-4.27%Sn,即 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (固溶了4.27%Sn),其厚度为1.38  $\mu\text{m}$ ,略薄于阴极界面IMC;如图4d所示,液-固电迁移4 h后,层状界面IMC的厚度增加至2.35  $\mu\text{m}$ ,EDX分析测定其成分为20.38%Ni-74.47%Zn-5.15%Sn,即 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (固溶了5.15%Sn);如图4f所示,液-固电迁移8 h后,层状界面IMC进一步生长至3.22  $\mu\text{m}$ ,明显薄于阴极界面IMC,EDX分析测定其成分为23.03.%Ni-71.55%Zn-5.42%Sn,即 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (固溶了5.42%Sn).此外,焊点液-固电迁移8 h后,EDX分析表明钎料中Zn含量已由初始的9%(质量分数)减小到1.72%(质量分数).

如图5所示,Ni/Sn-9Zn/Ni焊点在液-固电迁移中表现出反极性效应,即阴极界面IMC的厚度大于阳极界面IMC的厚度.由此推断:Ni/Sn-9Zn/Ni焊点

在液-固电迁移过程中Zn原子向阴极界面定向迁移,使得焊点阴极界面附近的钎料中Zn含量较高,成为富Zn区;而阳极界面附近的Zn原子不断流失,成为贫Zn区.这一推论可由液-固电迁移后焊点Zn成分分析进行直接实验.图6为焊点液-固电迁移不同时间后的整体微观组织.如图6a所示,液-固电迁移1 h后,阴极界面附近钎料中的Zn含量减小至6.41%(质量分数,下同),而阳极界面附近钎料中的Zn含量减小到5.20%;如图6b所示,液-固电迁移4 h后,阴阳两极界面附近钎料中的Zn含量分别减小到4.41%和2.36%;如图6c所示,液-固电迁移8 h后,阴阳两极界面附近钎料中的Zn含量分别减小到3.61%和0.93%.阴极界面附近钎料中的Zn含量均高于阳极界面附近钎料中的Zn含量,更进一步有力地说明了在液-固电迁移过程中Zn原子向阴极界面定向迁移.



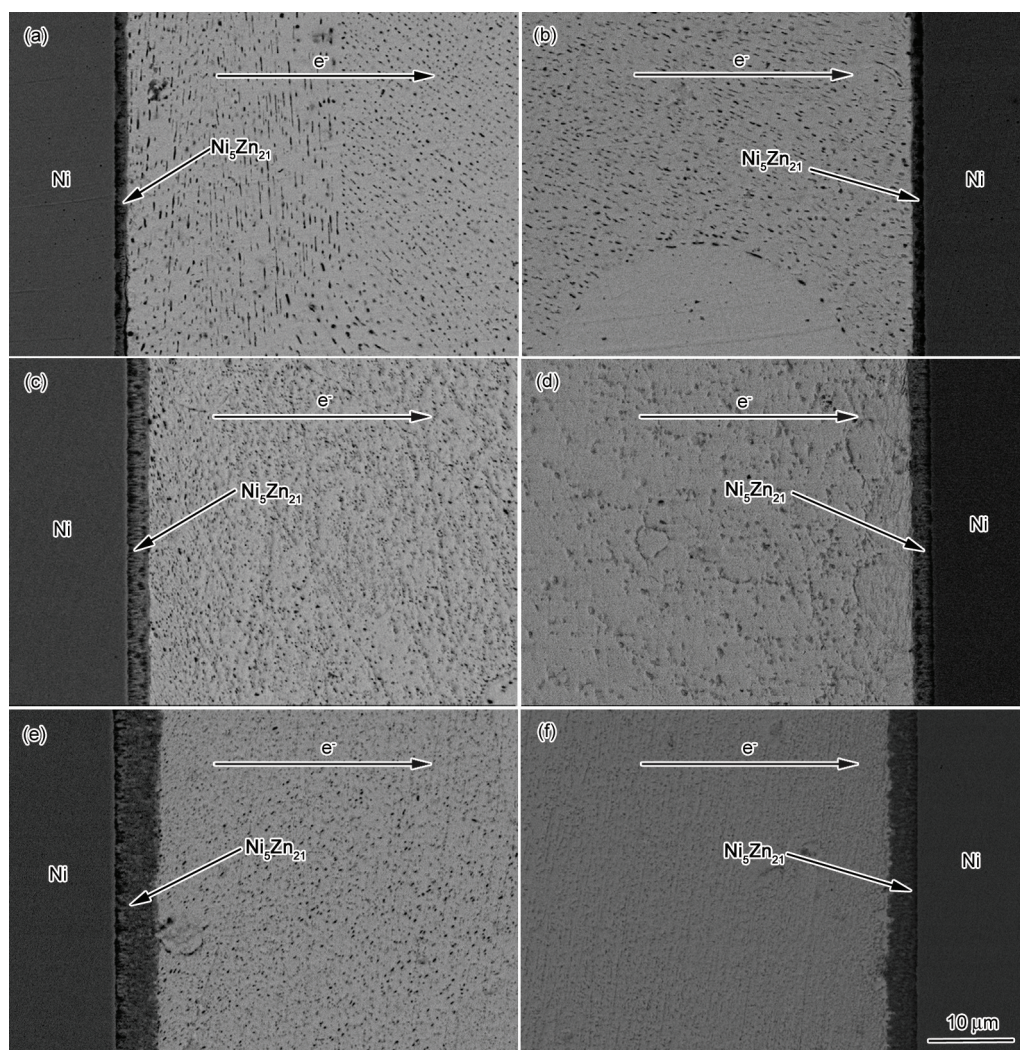


图 4 230 °C,  $5.0 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> 条件下液-固电迁移不同时间后 Ni/Sn-9Zn/Ni 焊点的 SEM 像

Fig.4 SEM images of the Ni/Sn-9Zn (a, c, e) and Sn-9Zn/Ni (b, d, f) interconnects undergoing liquid-solid (L-S) EM under  $5.0 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> at 230 °C for 1 h (a, b), 4 h (c, d) and 8 h (e, f)

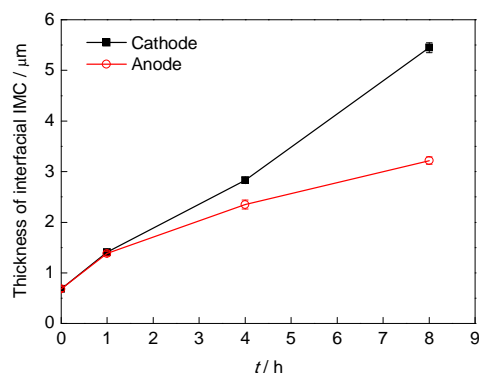


图 5 液-固电迁移过程中 Ni/Sn-9Zn/Ni 焊点阴阳两极界面上 IMC 厚度随时间的变化

Fig.5 Thicknesses of interfacial IMCs at both anode and cathode in Ni/Sn-9Zn/Ni interconnects as a function of L-S EM time ( $t$ )

综上所述, Ni/Sn-9Zn/Ni 焊点液-固电迁移过程中出现反极性效应是 Zn 原子在电子风力作用下向

阴极界面定向迁移所致. 在液-固电迁移过程中 Zn 原子的定向迁移使焊点阴极附近钎料形成富 Zn 区, 因此阴极界面 IMC 的生长与液-固界面反应过程中不同. 因为阴极附近钎料中 Zn 原子的含量充足, 所以 Zn 与 Ni 反应生成  $\text{Ni}_3\text{Zn}_{21}$  型 IMC 而不是  $(\text{Ni}, \text{Zn})_3\text{Sn}_4$  型 IMC; 同时, 电子风力也阻碍了 Zn 原子向阳极界面的扩散, 从而抑制了阳极界面 IMC 的生长, 导致界面 IMC 较薄, 所以阳极界面也没有发生 IMC 类型的转变.

下面将具体分析液-固电迁移过程中 Zn 原子为何会向阴极定向迁移. Zhang 等<sup>[9]</sup>认为, Cu/Sn-9Zn/Cu 焊点固-固电迁移过程中出现反极性效应的原因是由于 Sn 原子向阳极迁移导致的背应力使 Zn 原子向阴极定向迁移. 但在液-固电迁移过程中出现的反极性效应却不能用背应力机制进行解释, 因为钎料在液态下并不存在背应力. 因此, 势必要引入另一



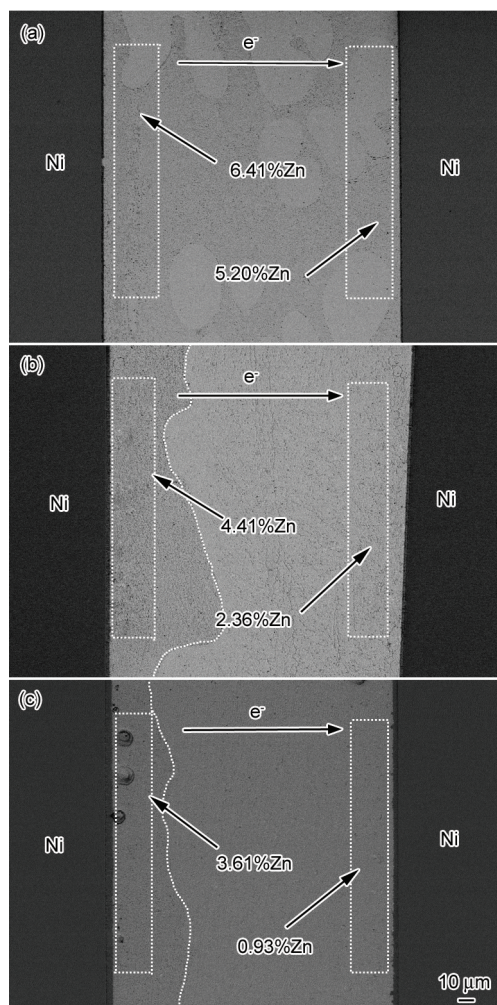


图6 230 °C,  $5.0 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 条件下液-固电迁移不同时间后Ni/Sn-9Zn/Ni整体焊点的SEM像

Fig.6 SEM images of the whole Ni/Sn-9Zn/Ni interconnects undergoing L-S EM under  $5.0 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$  at 230 °C for 1 h (a), 4 h (b) and 8 h (c)

种机制解释Ni/Sn-9Zn/Ni焊点液-固电迁移的反极性效应。

电场引起的原子电迁移通量一般表达为<sup>[17]</sup>:

$$J_{\text{em}} = CMF_{\text{em}} \quad (1)$$

其中,  $J_{\text{em}}$ 为电迁移引起的原子扩散通量,  $C$ 为原子浓度,  $F_{\text{em}}$ 为原子受到的作用力,  $M$ 为原子的移动率, 用Nerst-Einstein方程来表示<sup>[18]</sup>:

$$M = \frac{D}{kT} \quad (2)$$

其中,  $D$ 为扩散系数,  $k$ 为Boltzmann常数,  $T$ 为热力学温度。

原子受到的作用力 $F_{\text{em}}$ 可用下式表示<sup>[19,20]</sup>:

$$F_{\text{em}} = F_{\text{el}} + F_{\text{wd}} = eZ^*E \quad (3)$$

其中,  $F_{\text{el}}$ 为静电力,  $F_{\text{wd}}$ 为电子风力,  $e$ 为电子电荷值,  $Z^*$ 为金属原子的有效电荷数,  $E$ 为电场强度。式(3)中的 $E$ 可以表达为:

$$E = \rho j \quad (4)$$

其中,  $\rho$ 为钎料的电阻率,  $j$ 为通过焊点的电流密度。把式(2), (3)和(4)代入式(1)中可得电迁移通量的表达式:

$$J_{\text{em}} = \frac{CD}{kT} eZ^* \rho j \quad (5)$$

有效电荷数 $Z^*$ 反应了电迁移条件下原子的迁移方向和迁移能力。因此, 理解 $Z^*$ 的本征意义就显得尤为重要。通常, 原子的有效电荷数并不是固定不变的, 是一个与温度相关的变量<sup>[21]</sup>, 其与温度的关系可由下式表示:

$$Z^*(T) = Z_{\text{el}} + \frac{c}{\rho} \quad (6)$$

其中,  $Z_{\text{el}}$ 为原子的名义化合价,  $c$ 为常数,  $\rho$ 随温度升高而增加。因此,  $Z^*$ 的绝对值随温度升高而减小。Ni/Sn-9Zn/Ni焊点在液-固电迁移过程中焊点的反应温度达到了230 °C, 由此可以推测Zn原子的 $Z^*$ 在较高的温度下为正值。因此Ni/Sn-9Zn/Ni焊点在液-固电迁移过程中Zn原子不断地向阴极界面定向迁移, 出现了反极性效应现象。

为了进一步验证Zn原子的有效电荷数在230 °C下为正值, 可以用反证法加以证明。假设Zn原子的有效电荷数 $Z^*$ 仍为负值, 如图7中液-固电迁移过程中Zn原子的扩散通量示意图所示。因为焊点界面反应生成Ni-Zn IMC, 使得阴阳两极界面上的Zn原子被消耗, 因此界面附近的钎料中的Zn含量高于界面上的Zn含量, 所以阴阳两极界面的化学势通量都指向界面。因为钎料处于熔融状态, 因此没有背应力, Zn原子的扩散受电子风力和化学势梯度控制。

假设流入界面的原子扩散通量为正, 则阴阳两极界面上Zn原子的扩散通量表达式分别如下:

$$J_{\text{anode}} = J_{\text{chem}} + J_{\text{em}} \quad (7)$$

$$J_{\text{cathode}} = J_{\text{chem}} - J_{\text{em}} \quad (8)$$

其中,  $J_{\text{anode}}$ 和 $J_{\text{cathode}}$ 分别为流向阳极和阴极界面的Zn原子通量,  $J_{\text{chem}}$ 和 $J_{\text{em}}$ 分别为由化学势梯度和电迁移引起的Zn原子通量。

联立式(7)和(8)可得:

$$J_{\text{cathode}} - J_{\text{anode}} = -2J_{\text{em}} \quad (9)$$

因为在液-固电迁移过程中出现了反极性效应, 因此 $J_{\text{cathode}} - J_{\text{anode}} > 0$ , 则 $J_{\text{em}}$ 应为负值, 即 $J_{\text{em}}$ 应与图7中的假设方向相反, 所以推导出Zn的有效电荷数 $Z^*$ 在230 °C是一个正值。

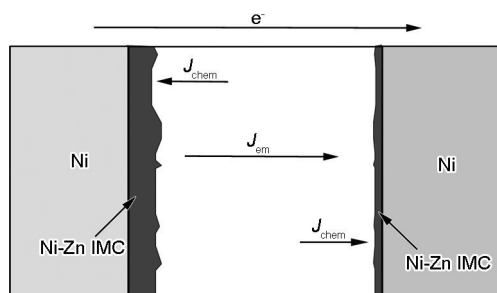


图 7 Ni/Sn-9Zn/Ni 焊点液-固电迁移过程中 Zn 原子的扩散通量示意图

**Fig.7** Schematic of Zn fluxes in Ni/Sn-9Zn/Ni interconnect undergoing L-S EM ( $J_{chem}$  and  $J_{em}$  are the Zn atomic fluxes induced by chemical potential gradient and EM, respectively)

### 3 结论

(1) 回流焊后 Ni/Sn-9Zn/Ni 焊点两侧界面上均生成了较薄的  $Ni_3Zn_{21}$  IMC 层. 在液-固界面反应过程中(无电流) Ni/Sn-9Zn/Ni 焊点两侧界面 IMC 逐渐由  $Ni_3Zn_{21}$  转变为  $[Ni_3Zn_{21} + (Ni, Zn)_3Sn_4]$ . 界面 IMC 类型的转变是由于反应过程中界面 IMC 不断生长变厚, 钎料中的 Zn 原子被大量消耗, 导致界面处的平衡发生变化.

(2) Ni/Sn-9Zn/Ni 焊点在液-固电迁移过程中出现了反极性效应, 即在电迁移过程中阴极界面 IMC 的厚度持续增加, 并一直高于阳极界面 IMC 的厚度. 反极性效应现象是由 Zn 原子在电子风力作用下向阴极定向迁移并参与界面反应生成 IMC 所致. 阴阳两极界面 IMC 的类型一直保持为  $Ni_3Zn_{21}$  类型, 并未发生 IMC 类型的转变. 这是由于在电子风力作用下, 阴极界面附近钎料中 Zn 原子的含量充足, Zn 与 Ni 反应生成  $Ni_3Zn_{21}$  型 IMC; 同时, 电子风力也阻碍了 Zn 原子向阳极界面的扩散, 从而抑制了阳极界面 IMC 的生长, 导致界面 IMC 较薄, 所以阳极界

面也没有发生 IMC 类型的转变. 此外, 由于界面反应的消耗, 液-固电迁移 8 h 后, 钎料中 Zn 原子的浓度由初始的 9% (质量分数) 下降为最终的 1.72% (质量分数).

(3) 在高温下, Zn 原子的有效电荷数为正值是 Ni/Sn-9Zn/Ni 焊点在液-固电迁移过程中 Zn 原子向阴极定向迁移的根本原因, 这与固-固电迁移过程中背应力导致的 Zn 原子定向迁移有着本质区别.

### 参考文献

- [1] Hsiao H Y, Liu C M, Lin H W, Liu T C, Lu C L, Huang Y S, Chen C, Tu K N. *Science*, 2012; 336: 1007
- [2] Huang M L, Zhou S M, Chen L D. *J Electron Mater*, 2012; 41: 730
- [3] Chen C, Tong H M, Tu K N. *Annu Rev Mater Res*, 2010; 40: 531
- [4] Huang M L, Ye S, Zhao N. *J Mater Res*, 2012; 26: 3009
- [5] Blech I A, Meieran E S. *Appl Phys Lett*, 1967; 11: 263
- [6] Chen S W, Chen C M, Liu W C. *J Electron Mater*, 1998; 27: 1193
- [7] Chen C M, Chen S W. *J Electron Mater*, 1999; 28: 902.
- [8] Gan H, Tu K N. In: Scott N ed., *Proceedings IEEE 52nd Electronic Components and Technology Conference (ECTC 2002)*, San Diego: IEEE, 2002: 1206
- [9] Zhang X F, Guo J D, Shang J K. *Scr Mater*, 2007; 57: 513
- [10] Zhang X F, Guo J D, Shang J K. *J Mater Res*, 2008; 23: 3370
- [11] Huang M L, Zhou Q, Zhao N, Liu X Y. *J Mater Sci*, 2014; 49: 1755
- [12] Huang M L, Zhou Q, Zhao N, Zhang Z J. *J Electron Mater*, 2013; 42: 2975
- [13] Huang M L, Zhang Z J, Zhao N, Zhou Q. *Scr Mater*, 2013; 68: 853
- [14] Huang M L, Zhang Z J, Zhao N, Yang F. *J Alloys Compd*, 2014; doi: 10.1016/j.jallcom.2014.08.263
- [15] Liou W K, Yen Y W, Jao C C. *J Electron Mater*, 2009; 38: 2222
- [16] Wang C H, Chen H H. *J Electron Mater*, 2010; 39: 2375
- [17] Huntington H B, Grone A R. *J Phys Chem Solids*, 1961; 20: 76
- [18] Ho P S, Kwok T. *Rep Prog Phys*, 1989; 52: 301
- [19] Blech I A. *J Appl Phys*, 1976; 47: 1203
- [20] Tu K N. *Phys Rev*, 1992; 45B: 1409
- [21] Smolin M D, Frantsevich I N. *Sov Phys-Sol*, 1962; 3: 1536

(责任编辑:毕淑娟)